

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. November 2006 (09.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/117199 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004122

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Mai 2006 (03.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 020 604.2 3. Mai 2005 (03.05.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): PEMEAS GMBH [DE/DE]; Industriepark Höchst,  
65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Thomas  
[DE/DE]; Brückenstrasse 41, 60594 Frankfurt (DE). UEN-  
SAL, Oemer [DE/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUEL CELLS WITH REDUCED WEIGHT AND VOLUME

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLEN MIT GERINGEREM GEWICHT UND VOLUMEN

(57) Abstract: The invention relates to a single fuel cell, comprising a) at least two electrochemically active electrodes, separated by a polymer electrolyte membrane and b) at least two separator plates, having at least one respective gas channel for reaction gases, whereby at least one separator plate is composed of glassy carbon. Said invention also relates to methods for producing said single fuel cell as well as to fuel cells, comprising such a single fuel cell.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Brennstoff-Einzelzelle, umfassend a) mindestens zwei elektroche-  
misch aktive Elektroden, die durch eine Polymer- Elektrolyt-Membran getrennt werden, und b) mindestens zwei Separatorplatten,  
die jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase aufweisen, wobei mindestens eine Separatorplatte Glaskohlenstoff umfasst  
Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzelzelle sowie Brennstoffzellen,  
die eine derartige Brennstoff- Einzelzelle aufweisen.

WO 2006/117199 A1

## Beschreibung

### Brennstoffzellen mit geringerem Gewicht und Volumen

Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. In ihnen werden zurzeit fast ausschließlich Sulfonsäure-modifizierte Polymere als protonenleitende Membranen eingesetzt. Dabei finden überwiegend perfluorierte Polymere Anwendung. Prominentes Beispiel hierfür ist Nafion™ von DuPont de Nemours, Willmington USA. Für die Protonenleitung ist ein relativ hoher Wassergehalt in der Membran erforderlich, der typischerweise bei 4 – 20 Molekülen Wasser pro Sulfonsäuregruppe liegt. Der notwendige Wassergehalt, aber auch die Stabilität des Polymers in Verbindung mit saurem Wasser und den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff, limitiert die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzellenstacks üblicherweise auf 80 – 100 °C. Unter Druck kann die Betriebstemperaturen auf >120 °C erhöht werden. Ansonsten können höhere Betriebstemperaturen ohne einen Leistungsverlust der Brennstoffzelle nicht realisiert werden.

Aus systemtechnischen Gründen sind aber höhere Betriebstemperaturen als 100 °C in der Brennstoffzelle wünschenswert. Die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis ist bei hohen Betriebstemperaturen wesentlich besser. Insbesondere sind bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen deutliche Mengen an Kohlenmonoxid im Reformergas enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Bei hohen Betriebstemperaturen steigt die Toleranz der Katalysatoren gegenüber den CO-Verunreinigungen.

Des Weiteren entsteht Wärme beim Betrieb von Brennstoffzellen. Eine Kühlung dieser Systeme auf unter 80°C kann jedoch sehr aufwendig sein. Je nach Leistungsabgabe können die Kühlvorrichtungen wesentlich einfacher gestaltet werden. Das bedeutet, dass in Brennstoffzellensystemen, die bei Temperaturen über 100°C betrieben werden, die Abwärme deutlich besser nutzbar gemacht und somit die Brennstoffzellensystem-Effizienz durch Strom-Wärmekopplung gesteigert werden kann.

Um diese Temperaturen zu erreichen, werden im Allgemeinen Membranen mit neuen Leitfähigkeitsmechanismen verwendet. Ein Ansatz hierfür ist der Einsatz von Membranen, die ohne den Einsatz von Wasser eine elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die erste erfolgversprechende Entwicklung in diese Richtung ist in der Schrift WO96/13872 dargelegt.

Da die abgreifbare Spannung einer Brennstoff-Einzelzelle relativ gering ist, werden im Allgemeinen mehrere Membran-Elektroden-Einheiten in Reihe geschaltet und über planare Separatorplatten (Bipolarplatten) miteinander verbunden. Diese Separatorplatten können aus Graphit gefertigt und mit Gaskanälen versehen werden, um die Reaktionsgase zuzuführen. Dabei müssen die Graphitplatten üblicherweise eine Mindestdicke von einem 1,0 mm aufweisen, um sicherzustellen, dass die beiden Reaktionsgase getrennt voneinander zugeführt und nicht durch Diffusion eines oder beider Reaktionsgase durch die Separatorplatte miteinander vermischt werden.

Weiterhin können die Separatorplatten auch durch Spritzgießen oder Preßformen von Graphit-haltigen Polymer-Kompositmaterialien erhalten werden. Da derartige Separatorplatten eine vergleichsweise hohe Gasdurchlässigkeit aufweisen, müssen sie wiederum üblicherweise eine Mindestdicke von einem 1,0 mm aufweisen, um sicherzustellen, dass die beiden Reaktionsgase getrennt voneinander zugeführt und nicht durch Diffusion eines oder beider Reaktionsgase durch die Separatorplatte miteinander vermischt werden. Weiterhin bedingt die Gegenwart des Polymerbestandteils in den Separatorplatten eine Verschlechterung der Hochtemperatureigenschaften der Separatorplatten, insbesondere der Wärmeformbeständigkeit und der strukturellen Integrität der Separatorplatten, sowie eine erhöhte Korrosionsempfindlichkeit der Separatorplatten.

Die vorstehend beschriebene Mindestdicke der Separatorplatte führt zu einer deutlichen Erhöhung der Mindestdicke und des Mindestgewichts einer Brennstoffzelle, die ihren Einsatzbereich, insbesondere für Anwendungen, bei denen ein möglichst geringes Gewicht und/oder ein möglichst geringes Volumen der Brennstoffzelle von großer Bedeutung sind, deutlich einschränkt. Darüber hinaus ist die Herstellung der Graphitplatten, insbesondere das Einfräsen der Gaskanäle, vergleichsweise zeit- und kostenintensiv.

Von der Technik werden daher, insbesondere für Anwendungen, bei denen ein möglichst geringes Gewicht und/oder ein möglichst geringes Volumen der Brennstoffzelle von großer Bedeutung sind, Brennstoffzellen gefordert, die ein geringeres Gewicht und/oder Volumen aufweisen, und die auf möglichst einfache Art und Weise, großtechnisch und möglichst kostengünstig hergestellt werden können.

Einen ersten Ansatz zur Lösung dieser Probleme bietet die japanische Patentanmeldung JP59127377. Sie schlägt die Verwendung einer Brennstoffzelle vor, die aus mehreren Brennstoffeinzelzellen aufgebaut ist, wobei die Brennstoff-Einzelzellen über Separatorplatten aus Glaskohlenstoff miteinander verbunden sind. Jede Brennstoff-Einzelzelle umfasst dabei ein Elektrolyt, beispielsweise eine Phosphatlösung, und zwei Elektroden, die aus einer porösen Gasdiffusionsschicht

und einem geeigneten Katalysator, beispielsweise Platin, bestehen. Die Elektrodenoberflächen, die nicht mit dem Elektrolyt in Kontakt stehen, sind mit Gaskanälen für die Reaktionsgase, Wasserstoff und Sauerstoff, versehen, die wiederum von den Separatorplatten bedeckt werden.

Nachteilig an dieser Lösung ist jedoch die vergleichsweise zeit- und kostenintensive Herstellung der Gasdiffusionsschichten sowie die erhöhten Mengen an Katalysator, die zur Imprägnierung der Gasdiffusionsschichten benötigt werden.

Aus dem Stand der Technik sind weiterhin auch Brennstoffzellen bekannt, die Gasdiffusionsschichten aus Glaskohlenstoff und Separatorplatten aus Graphit, s. beispielsweise EP 0 328 135, oder mit Glaskohlenstoff beschichtete Gasdiffusionsschichten aus komprimiertem Blähgraphit und konventionelle Separatorplatten, beispielsweise aus Graphit, s. z. B. CA 2 413 066, umfassen. Sie weisen insbesondere die sich aus der Verwendung von Graphitplatten ergebenden, vorstehend beschriebenen Nachteile auf.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach Brennstoffzellen, die ein geringeres Gewicht und/oder Volumen aufweisen, und die auf möglichst einfache Art und Weise, großtechnisch und möglichst kostengünstig hergestellt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Brennstoffzellen, mit einem möglichst geringen Gewicht und/oder einem möglichst geringen Volumen bereitzustellen, die auf möglichst einfache Art und Weise, großtechnisch und möglichst kostengünstig hergestellt werden können.

Die Brennstoffzellen sollten dabei vorzugsweise die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Die Brennstoffzellen sollten eine möglichst lange Lebensdauer zeigen.
- Die Brennstoffzellen sollten bei möglichst hohen Betriebstemperaturen, insbesondere oberhalb von 100°C, eingesetzt werden können.
- Die Einzelzellen sollten beim Betrieb eine gleichbleibende oder verbesserte Leistung über einen möglichst langen Zeitraum zeigen.
- Die Brennstoffzellen sollten nach langer Betriebszeit eine möglichst hohe Ruhespannung sowie einen möglichst geringen Gasdurchtritt aufweisen (gas-cross-over). Weiterhin sollten sie bei möglichst niedriger Stöchiometrie betrieben werden können.
- Die Brennstoffzellen sollten möglichst ohne zusätzliche Brenngasbefeuchtung auskommen.
- Die Brennstoffzellen sollten permanenten oder wechselnden Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode bestmöglich widerstehen können.

- Insbesondere sollten die Brennstoffzellen robust gegen unterschiedliche Betriebsbedingungen (T, p, Geometrie etc.) sein, um die allgemeine Zuverlässigkeit bestmöglich zu erhöhen.
- Weiterhin sollten die Brennstoffzellen eine verbesserte Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit und eine vergleichsweise niedrige Gasdurchlässigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen, aufweisen. Eine Abnahme der mechanischen Stabilität und der strukturellen Integrität, insbesondere bei hohen Temperaturen, sollte bestmöglich vermieden werden.
- Die Brennstoffzellen sollten auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig hergestellt werden können.

Gelöst werden diese Aufgaben durch eine Brennstoff-Einzelzelle mit allen Merkmalen des Anspruchs 1.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Brennstoff-Einzelzelle, umfassend

- a) mindestens zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, und
  - b) mindestens zwei Separatorplatten, die jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase aufweisen,
- wobei mindestens eine Separatorplatte Glaskohlenstoff umfasst.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete Polymer-Elektrolyt-Membranen sind an sich bekannt und unterliegen grundsätzlich keiner Einschränkung. Vielmehr sind alle protonenleitenden Materialien geeignet. Vorzugsweise werden jedoch Membranen eingesetzt, die Säuren umfassen, wobei die Säuren kovalent an Polymere gebunden sein können. Des Weiteren kann ein flächiges Material mit einer Säure dotiert werden, um eine geeignete Membran zu bilden. Ferner können auch Gele, insbesondere Polymergele, als Membran verwendet werden, wobei für die vorliegenden Zwecke besonders geeignete Polymermembranen beispielsweise in der DE 102 464 61 beschrieben werden.

Diese Membranen können unter anderem durch Quellen von flächigen Materialien, beispielsweise einer Polymerfolie, mit einer Flüssigkeit, die säurehaltige Verbindungen umfasst, oder durch Herstellung einer Mischung von Polymeren und säurehaltige Verbindungen und anschließendes Bilden einer Membran durch Formen eines flächigen Gegenstandes und anschließender Verfestigung, um eine Membran zu bilden, erzeugt werden.

Zu den hierfür geeigneten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether,

Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen;

Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat;

Polymere mit C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfon;

Polymere mit C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyetherimide, Polyanilin, Polyaramide, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazoetherketon, Polyazine;

flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra<sup>TM</sup> sowie

anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Hierbei sind basische Polymere bevorzugt, wobei dies insbesondere für Membranen gilt, die mit Säuren dotiert sind. Als mit Säure dotierte basische Polymermembran kommen nahezu alle bekannten Polymermembranen in Betracht, bei denen die Protonen transportiert werden können. Hierbei sind Säuren bevorzugt, die Protonen ohne zusätzliches Wasser, z.B. mittels des sogenannten Grotthus Mechanismus, befördern können.

Als basisches Polymer im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein basisches Polymer mit mindestens einem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom, vorzugsweise mindestens einem Stickstoffatom, in einer Wiederholungseinheit verwendet. Weiterhin werden basische Polymere, die mindestens eine Heteroarylgruppe umfassen, bevorzugt.

Die Wiederholungseinheit im basischen Polymer enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom. Bei

dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

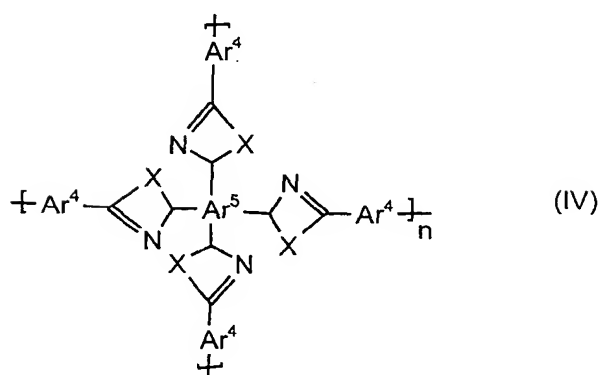
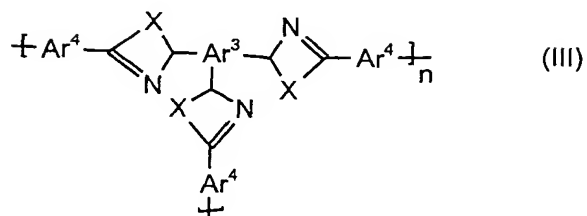
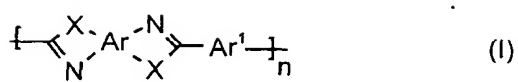
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden hochtemperaturstabile Polymere eingesetzt, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten enthalten.

Hochtemperaturstabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches als polymerer Elektrolyt in einer Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C dauerhaft betrieben werden kann. Dauerhaft bedeutet, dass eine erfindungsgemäße Membran mindestens 100 Stunden, vorzugsweise mindestens 500 Stunden, bei mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 120°C, besonders bevorzugt mindestens 160°C, betrieben werden kann, ohne dass die Leistung, die gemäß der in WO 01/18894 A2 beschriebenen Methode gemessen werden kann, um mehr als 50%, bezogen auf die Anfangsleistung, abnimmt.

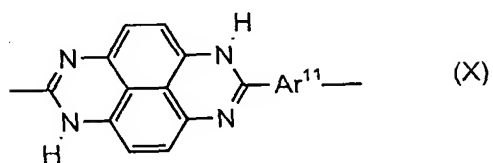
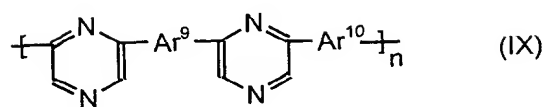
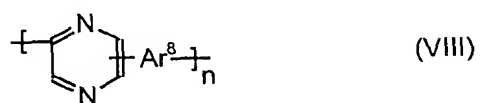
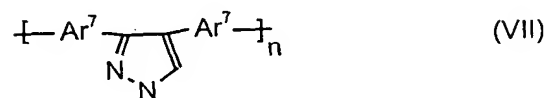
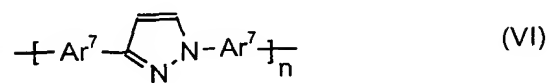
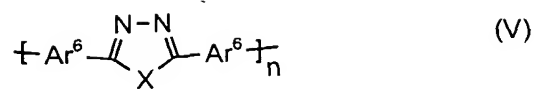
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle vorstehend genannten Polymere einzeln oder als Mischung (Blend) eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Blends bevorzugt, die Polyazole und/oder Polysulfone enthalten. Die bevorzugten Blendkomponenten sind dabei Polyethersulfon, Polyetherketon und mit Sulfonsäuregruppen modifizierte Polymere, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 522 42 und DE 102 464 61 beschrieben. Durch die Verwendung von Blends können die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Materialkosten verringert werden.

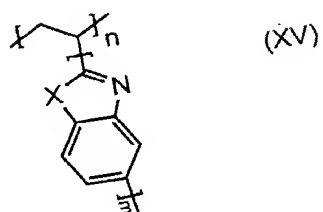
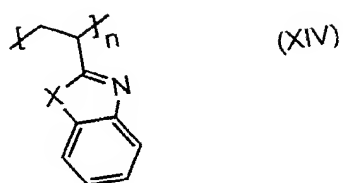
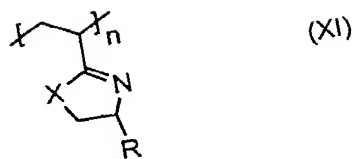
Weiterhin haben sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch Polymerblends besonders bewährt, welche mindestens ein basisches Polymer und mindestens ein saures Polymer, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:99 bis 99:1, umfassen (sog. Säure-Base-Polymerblends). In diesem Zusammenhang besonders geeignete saure Polymere umfassen Polymere, welche Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen aufweisen. Erfindungsgemäß ganz besonders geeignete Säure-Base-Polymerblends werden beispielsweise in der Druckschrift EP1073690 A1 ausführlich beschrieben.

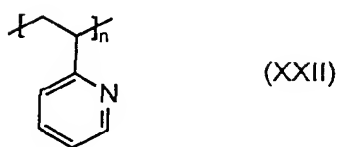
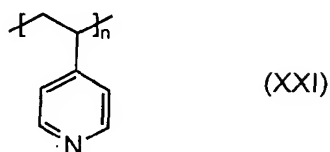
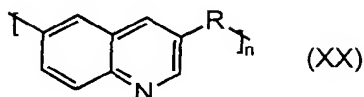
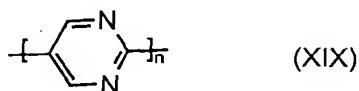
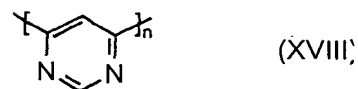
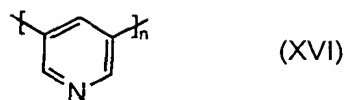
Eine besonders bevorzugte Gruppe von basischen Polymeren stellen Polyazole dar. Ein basisches Polymer auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)











worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,  
 Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe steht, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R in allen Formeln außer Formel (XX) gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe und in Formel (XX) für eine Alkylengruppe oder eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen, wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine) und Poly(tetrazapyrene).

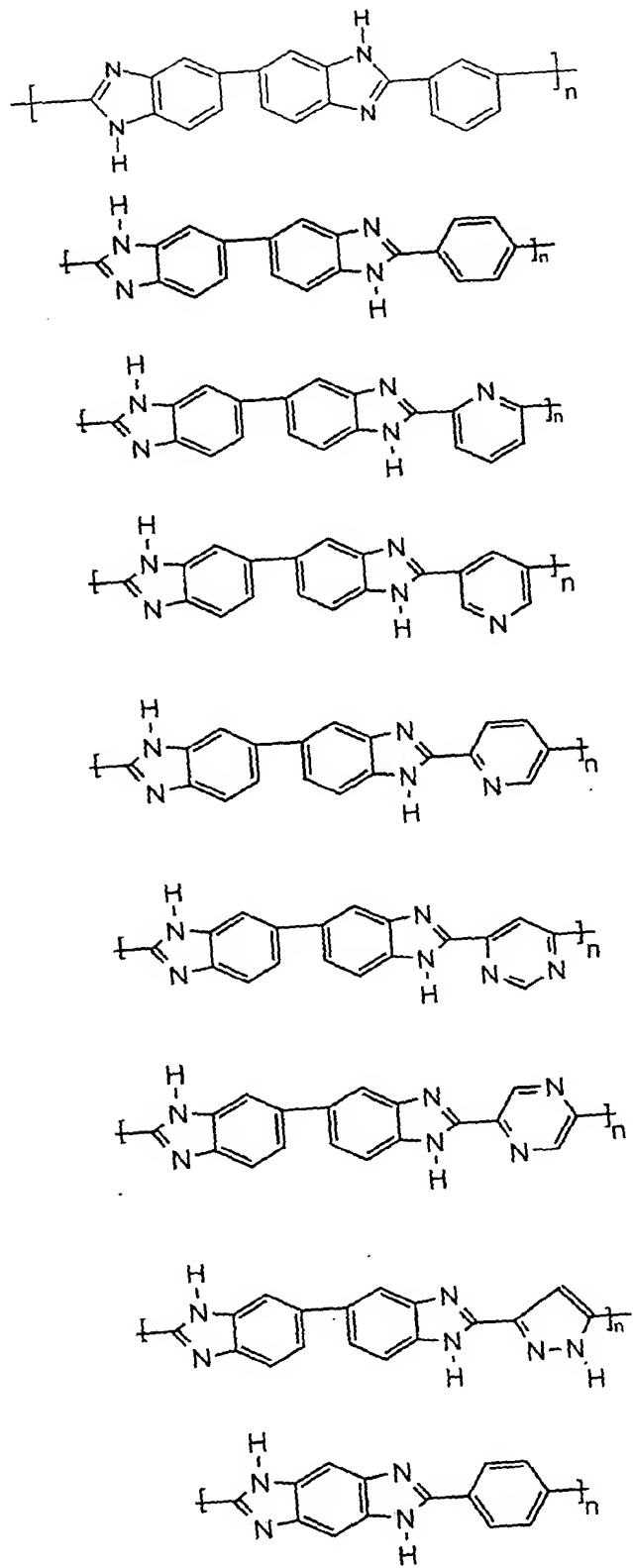
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

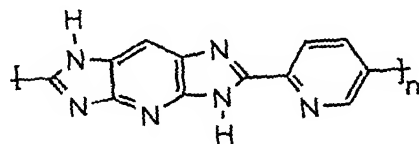
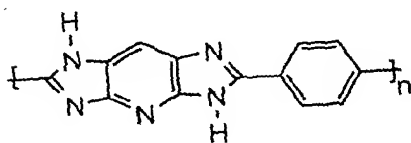
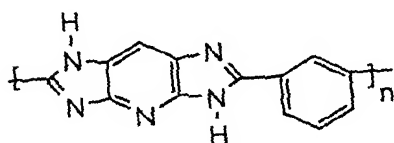
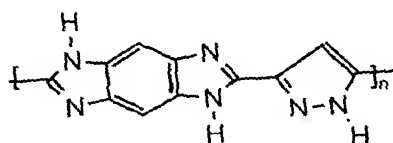
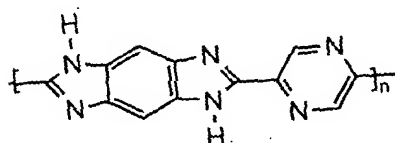
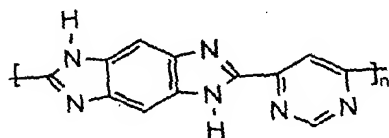
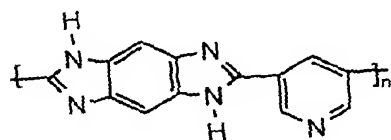
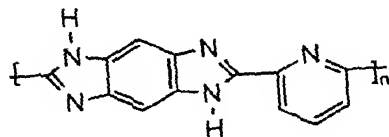
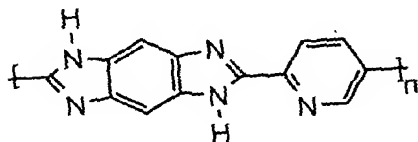
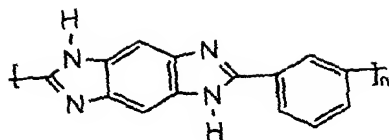
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

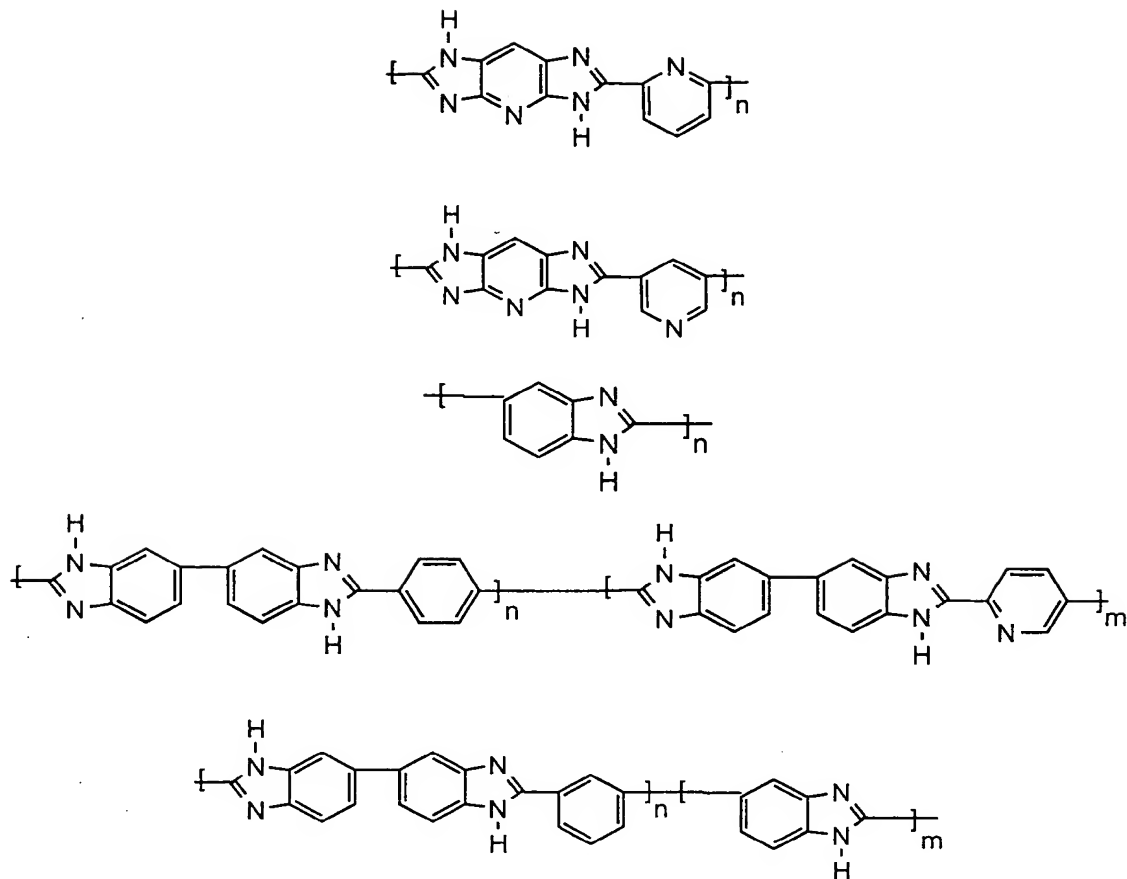
Die Anzahl der wiederkehrenden Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

13







wobei  $n$  und  $m$  ganze Zahlen größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100, sind.

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,8 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 10 dl/g.

Die Herstellung derartiger Polyazole ist bekannt, wobei ein oder mehrere aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit ein oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, in der Schmelze zu einem Präpolymer umgesetzt werden. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Das pulverförmige Präpolymer wird üblich in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert.

Zu den bevorzugten aromatischen Carbonsäuren gehören unter anderem Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern



oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfaßt gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tri-, Tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)-iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure oder 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-Biphenyltetracarboxylsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren um heteroaromatischen Di-carbonsäuren oder Tri-carbonsäuren oder Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure oder Benzimidazol-5,6-

dicarbonsäure oder deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren um Diaminbenzoesäure oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

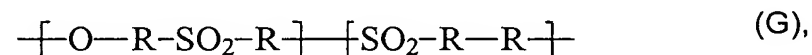
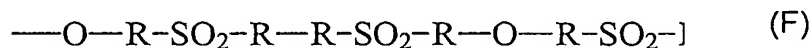
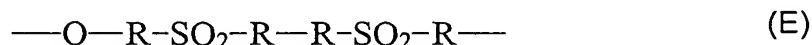
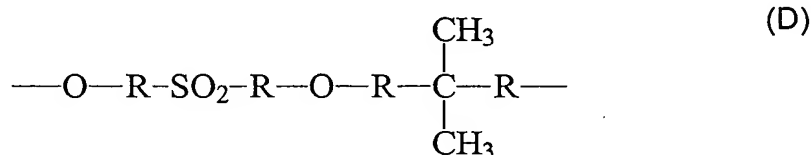
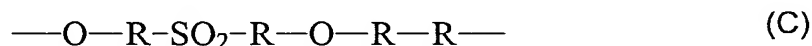
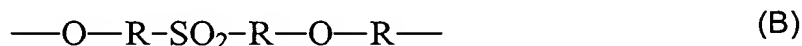
Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluormethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Zu den bevorzugten aromatische Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bevorzugte Polybenzimidazole sind unter dem Handelsnamen® Celazole von Celanese AG kommerziell erhältlich.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Gruppen in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich  $40 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , insbesondere kleiner oder gleich  $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  und besonders bevorzugt kleiner oder gleich  $20 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  gemessen nach ISO 1133 auf. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von  $180^\circ\text{C}$  bis  $230^\circ\text{C}$  bevorzugt. In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als  $30.000 \text{ g/mol}$ .

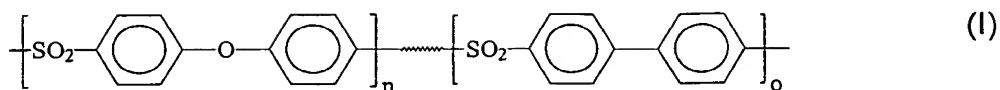
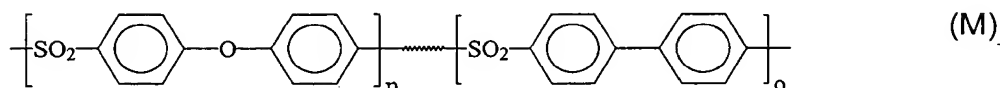
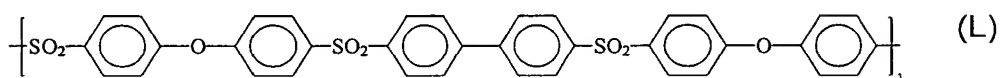
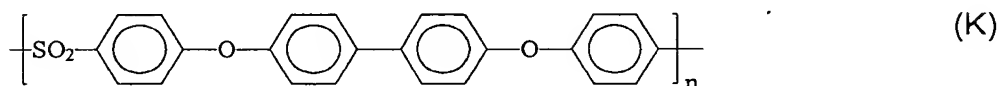
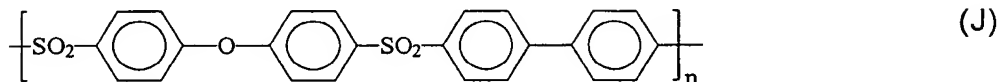
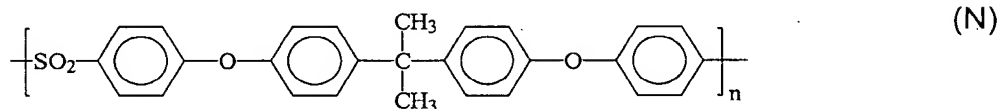
Zu den Polymeren auf Basis von Polysulfon gehören insbesondere Polymere, welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln A, B, C, D, E, F und/oder G aufweisen:



worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine aromatische oder heteroaromatische Gruppen darstellen, wobei diese Reste zuvor näher erläutert wurden. Hierzu gehören insbesondere 1,2-Phenylene, 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenyl, Pyridin, Chinolin, Naphthalin, Phenanthren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere. Besonders bevorzugte Polysulfone umfassen wiederkehrende Einheiten der Formeln H bis N:



mit  $n > o$ mit  $n < o$ 

Die zuvor beschriebenen Polysulfone können unter den Handelsnamen <sup>®</sup>Victrex 200 P, <sup>®</sup>Victrex 720 P, <sup>®</sup>Ultrason E, <sup>®</sup>Ultrason S, <sup>®</sup>Mindel, <sup>®</sup>Radel A, <sup>®</sup>Radel R, <sup>®</sup>Victrex HTA, <sup>®</sup>Astrel und <sup>®</sup>Udel kommerziell erhalten werden.

Darüber hinaus sind Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone besonders bevorzugt. Diese Hochleistungspolymere sind an sich bekannt und können unter den Handelsnamen Victrex<sup>®</sup> PEEK<sup>™</sup>, <sup>®</sup>Hostatec, <sup>®</sup>Kadel kommerziell erhalten werden.

Zur Herstellung von Polymerfolien kann ein Polymer, vorzugsweise ein Polyazol in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln, wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc), gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt werden.

Zur Entfernung von Lösemittelresten kann die so erhaltene Folie mit einer Waschflüssigkeit wie in der deutschen Patentanmeldung DE 101 098 29 behandelt werden. Durch die in der deutschen Patentanmeldung beschriebene Reinigung der Polyazolfolie von Lösungsmittelresten verbessern sich überraschend die

mechanischen Eigenschaften der Folie. Diese Eigenschaften umfassen insbesondere den E-Modul, die Reißfestigkeit und die Bruchzähigkeit der Folie.

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 101 107 52 oder in WO 00/44816 beschrieben, aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vernetzer, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 101 401 47 beschrieben.

Die Dicke der Polyazolfolien kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt die Dicke der Polyazolfolie vor einer Dotierung mit Säure im Bereich von 5 µm bis 2000 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 µm bis 1000 µm, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Um eine Protonen-Leitfähigkeit zu erzielen, werden diese Folien mit einer Säure dotiert. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren.

Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der Polyazolfolie beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist.

Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 80, zweckmäßigerweise zwischen 5 und 60, insbesondere zwischen 12 und 60, bevorzugt.

Besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure, bzw. Verbindungen, die diese Säuren, beispielsweise bei Hydrolyse freisetzen. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Hierbei werden im Allgemeinen hochkonzentrierte Säuren eingesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der

Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dotierungsmittels.

Des Weiteren können protonenleitfähige Membranen auch durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- I) Lösen von Polymeren, insbesondere Polyazolen in Polyphosphorsäure,
- II) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt I) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
- III) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polymeren gemäß Schritt II) auf einem Träger und
- IV) Behandlung der in Schritt III) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Weitere Details können zu derartigen protonenleitende Membranen können beispielsweise der DE 102 464 61 entnommen werden. Sie sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Celtec® erhältlich.

Des Weiteren können dotierte Polyazolfolien durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Weitere Details können zu derartigen protonenleitende Membranen können beispielsweise der DE 102 464 59 entnommen werden. Sie sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Celtec® erhältlich.

Die in Schritt A) einzusetzenden aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbonsäure- und Tetra-Amino-Verbindungen wurden zuvor beschrieben.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren, wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise

einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 30 und 3500  $\mu m$ , insbesondere zwischen 50 und 3000  $\mu m$ .

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält, wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, dass die Membran selbsttragend ist, so dass sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

Gemäß Schritt C) wird das in Schritt B) erhaltene flächige Gebilde auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Die in Schritt C) einzusetzenden Inertgase sind in der Fachwelt bekannt. Zu diesen gehören insbesondere Stickstoff sowie Edelgase, wie Neon, Argon, Helium.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, dass die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm, die selbsttragend ist.

Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen, bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase, wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.



Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der Polymermembran einstellbar. Die Konzentration der Phosphorsäure wird als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Durch das Verfahren umfassend die Schritte A) bis D) können Membranen mit einer besonders hohen Phosphorsäurekonzentration erhalten werden. Bevorzugt ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (I), beispielsweise Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Gemäß einer Abwandlung des zur beschriebenen Verfahrens, bei dem dotierte Polyazolfolien durch die Verwendung von Polyphosphorsäure hergestellt werden, kann die Herstellung dieser Folien auch durch ein Verfahren erfolgen umfassend die Schritte

- 1) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
- 2) Lösen des gemäß Schritt 1) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- 3) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt 2) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C, unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren,
- 4) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt 3) auf einem Träger und
- 5) Behandlung der in Schritt 4) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die unter den Punkten 1) bis 5) dargestellten Verfahrensschritten wurden zuvor für die Schritte A) bis D) näher erläutert, wobei hierauf, insbesondere im Hinblick auf bevorzugte Ausführungsformen Bezug genommen wird.

Weitere Details können zu derartigen protonenleitende Membranen können beispielsweise der DE 102 464 59 entnommen werden. Sie sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Celtec® erhältlich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Membranen eingesetzt, die Polymere umfassen, die von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren abgeleitet sind, und die beispielsweise unter dem Handelsnamen Celtec® erhältlich sind.

Diese protonenleitende Polymermembran sind unter anderem erhältlich durch ein, beispielsweise in DE 102 135 40 beschriebenen, Verfahren umfassend die Schritte

- A) Herstellung einer Mischung umfassend Phosphonsäuregruppen-umfassende Monomere und mindestens ein Polymer,
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
- C) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde erhältlich gemäß Schritt B) vorhandenen Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere.

Des Weiteren sind derartige protonenleitende Polymermembran erhältlich durch ein, beispielsweise in DE 102 094 19 beschriebenen, Verfahren umfassend die Schritte

- I) Quellen einer Polymerfolie mit einer Flüssigkeit, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere enthält und
- II) Polymerisation mindestens eines Teils der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren, die in Schritt I) in die Polymerfolie eingebracht wurden.

Als Quellung wird eine Gewichtszunahme der Folie von mindestens 3 Gew.-% verstanden. Bevorzugt beträgt die Quellung mindestens 5 %, besonders bevorzugt mindestens 10%.

Bestimmung der Quellung Q wird gravimetrisch bestimmt aus der Masse des Filmes vor der Quellung  $m_0$  und der Masse des Filmes nach der Polymerisation gemäß Schritt B),  $m_2$ .

$$Q = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100$$

Die Quellung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb 0°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 180°C in einer Flüssigkeit, die vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere enthält. Des Weiteren kann die Quellung auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Hierbei ergeben sich die Grenzen aus wirtschaftlichen Überlegungen und technischen

Möglichkeiten.

Die zur Quellung eingesetzte Polymerfolie weist im Allgemeinen eine Dicke im Bereich von 5 bis 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 1500  $\mu\text{m}$  auf. Die Herstellung derartiger Folien aus Polymeren ist im Allgemeinen bekannt, wobei diese teilweise kommerziell erhältlich sind. Der Begriff Polymerfolie bedeutet, dass die zum Quellen einzusetzende Folie Polymere mit aromatischen Sulfonsäuregruppen umfasst, wobei diese Folie weitere allgemein übliche Additive enthalten kann.

Die Herstellung der Folien sowie bevorzugte Polymere, insbesondere Polyazole und/oder Polysulfone wurden zuvor beschrieben.

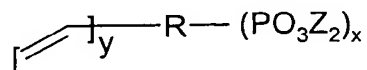
Die Flüssigkeit, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere enthält, kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Flüssigkeit, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere enthält, kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , insbesondere 0,2 bis 2000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Phosphonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des Weiteren kann das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

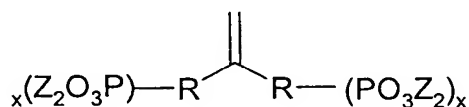
Im Allgemeinen enthält das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatome.

Bei dem zur Herstellung der Phosphonsäuregruppen umfassenden Polymere verwendeten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

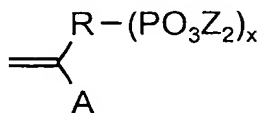
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formel COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> und/oder R<sup>2</sup> darstellt,

- R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure, Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere können des Weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die eingesetzte Flüssigkeit umfasst vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere.

Die eingesetzte Flüssigkeit kann zusätzlich noch weitere organische und/oder anorganische Lösungsmittel enthalten. Zu den organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere polar aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Ester, wie Ethylacetat, und polar protische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie Ethanol,

Propanol, Isopropanol und/oder Butanol. Zu dem anorganischen Lösungsmittel zählen insbesondere Wasser, Phosphorsäure und Polyphosphorsäure.

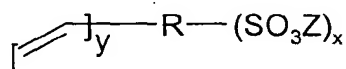
Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Aufnahmefähigkeit der Folie in Bezug auf die Monomere verbessert werden. Der Gehalt an Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren in solchen Lösungen beträgt im Allgemeinen mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Sulfonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des Weiteren kann das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Sulfonsäuregruppen enthalten.

Im Allgemeinen enthält das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

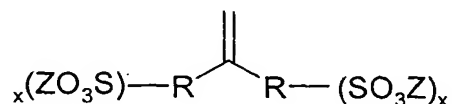
Bei dem Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

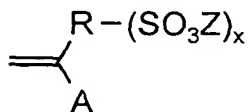
R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,

- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> und/oder R<sup>2</sup> darstellt,
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, beispielsweise eine Ethylenoxygruppe, oder eine C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie Ethensulfonsäure, Propensulfonsäure, Butensulfonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Sulfonomethyl-acrylsäure, 2-Sulfonomethyl-methacrylsäure, 2-Sulfonomethyl-acrylsäureamid und 2-Sulfonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylsulfonsäure (Ethensulfonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylsulfonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere können des Weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Gewichtsverhältnis von Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren zu Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren im Bereich von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2 liegen.

Gemäß einem weiteren besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere gegenüber den Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren bevorzugt. Dementsprechend wird besonders bevorzugt eine Flüssigkeit eingesetzt, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere aufweist.

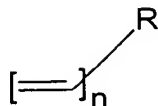
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können bei der Herstellung der Polymermembran zur Vernetzung befähigte Monomere eingesetzt werden. Diese Monomere können der zur Behandlung der Folie eingesetzten Flüssigkeit beigelegt werden. Darüber hinaus können die zur Vernetzung befähigten Monomere auch auf das flächige Gebilde nach der Behandlung mit der Flüssigkeit aufgebracht werden.

Bei den zur Vernetzung befähigten Monomeren handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

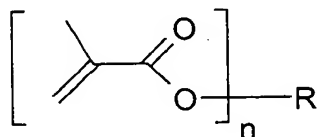
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



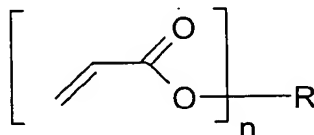
32



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

- R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO<sub>2</sub>, PR', Si(R')<sub>2</sub> bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,
- R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und
- n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen-, Hydroxyl-, Carboxy-, Carboxyl-, Carboxylester-, Nitril-, Amin-, Silyl-, Siloxan-Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate, beispielsweise Ebacryl, N',N-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblicherweise im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders

bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere, eingesetzt werden können.

Die Flüssigkeit, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere enthält, kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Flüssigkeit, die Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere enthält, kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000 mPa\*s, insbesondere 0,2 bis 2000 mPa\*s, wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Eine Membran, insbesondere eine Membran auf Basis von Polyazolen, kann durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblicherweise im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im Allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Erfindungsgemäß umfasst die Brennstoff-Einzelzelle mindestens zwei elektrochemisch aktive Elektroden (Anode und Kathode), die durch die Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt sind. Der Begriff „elektrochemisch aktiv“ weist darauf hin, dass die Elektroden in der Lage sind, die Oxidation von Wasserstoff und/oder zumindest einem Reformat und die Reduktion von Sauerstoff zu katalysieren. Diese Eigenschaft durch Beschichtung der Elektroden mit Platin und/oder Ruthenium erhalten werden. Der Begriff „Elektrode“ bedeutet, dass das Material elektrisch

leitfähig ist. Die Elektrode kann ggf. eine Edelmetallschicht aufweisen. Derartige Elektroden sind bekannt und werden beispielsweise in US 4,191,618, US 4,212,714 und US 4,333,805 beschrieben.

Die Elektroden umfassen vorzugsweise Gasdiffusionsschichten, die mit einer Katalysatorschicht in Kontakt stehen.

Als Gasdiffusionsschichten werden üblicherweise flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Graphitfaser-Papiere, Kohlefaser-Papiere, Graphitgewebe und/oder Papiere, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden. Durch diese Schichten wird eine feine Verteilung der Gas- und/oder Flüssigkeitsströme erzielt.

Ferner können auch Gasdiffusionsschichten eingesetzt werden, welche ein mechanisch stabiles Stützmaterial enthalten, das mit mindestens einem elektrisch leitfähigen Material, z. B. Kohlenstoff (beispielsweise Ruß), imprägniert ist. Für diese Zwecke besonders geeignete Stützmaterialien umfassen Fasern, beispielsweise in Form von Vliesen, Papieren oder Geweben, insbesondere Kohlefasern, Glasfasern oder Fasern enthaltend organische Polymere, beispielsweise Polypropylen, Polyester (Polyethylenterephthalat), Polyphenylensulfid oder Polyetherketone. Weitere Details zu derartigen Diffusionsschichten können beispielsweise der WO 9720358 entnommen werden.

Die Gasdiffusionsschichten weisen vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 80 µm bis 2000 µm, insbesondere im Bereich von 100 µm bis 1000 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 150 µm bis 500 µm, auf.

Weiterhin besitzen die Gasdiffusionsschichten günstigerweise eine hohe Porosität auf. Diese liegt vorzugsweise im Bereich von 20 % bis 80%.

Die Gasdiffusionsschichten können übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann mindestens eine der Gasdiffusionsschichten aus einem kompressiblen Material bestehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein kompressibles Material durch die Eigenschaft gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionsschicht ohne Verlust ihrer Integrität durch Druck auf die Hälfte, insbesondere auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Dicke gepresst werden kann.

Diese Eigenschaft weisen im Allgemeinen Gasdiffusionsschichten aus Graphitgewebe und/oder Papier, das durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurde, auf.

Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst mindestens eine Gasdiffusionsschicht, vorzugsweise sowohl die Gasdiffusionsschicht der Kathode als auch die Gasdiffusionsschicht der Anode, Glaskohlenstoff. Der Anteil des Glaskohlenstoffs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gasdiffusionsschicht, beträgt dabei vorzugsweise mindestens 50,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 95,0 Gew.-%. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Variante besteht die Gasdiffusionsschicht aus Glaskohlenstoff.

Glaskohlenstoff ist in der Fachwelt bekannt und bezeichnet eine Kohlenstoffform mit ausgeprägter struktureller Fehlordnung und Sprödigkeit, welcher vorzugsweise durch Graphitisieren und/oder Carbonisieren von organischen Polymeren, insbesondere von organischen Polymerfasern, erhalten wird. Diese Ausgangsstoffe sind dem Fachmann bekannt und unterliegen keiner Einschränkung. Geeignete organische Polymere sind in dieser Beschreibung genannt, wobei diese Aufzählung nicht als abschließend anzusehen ist.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von Legierungen untereinander eingesetzt werden. Des Weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden. Üblicherweise werden die oben genannten Metalle nach bekannten Methoden auf einem Trägermaterial, meist Kohlenstoff mit hoher spezifischer Oberfläche, in Form von Nanopartikeln eingesetzt.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen, d. h. die Katalysatoren, in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 5 bis 200 nm und bevorzugt 10 bis 100 nm, aufweisen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , vorzugsweise 0,3 bis 6,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Die Katalysatorschicht ist im Allgemeinen nicht selbsttragend, sondern wird üblicherweise auf die Gasdiffusionsschicht und/oder die Membran aufgebracht. Hierbei kann ein Teil der Katalysatorschicht beispielsweise in die Gasdiffusionsschicht und/oder die Membran diffundieren, wodurch sich Übergangsschichten bilden. Dies kann auch dazu führen, dass die Katalysatorschicht als Teil der Gasdiffusionsschicht aufgefasst werden kann.

Erfindungsgemäß stehen die Oberflächen der Polymer-Elektrolyt-Membran derart mit den Elektroden in Kontakt, dass die erste Elektrode die Vorderseite der Polymer-Elektrolyt-Membran und die zweite Elektrode die Rückseite der Polymer-Elektrolyt-Membran jeweils teilweise oder vollständig, vorzugsweise nur teilweise, bedeckt. Hierbei bezeichnen die Vorder- und die Rückseite der Polymer-Elektrolyt-Membran die dem Betrachter zugewandte bzw. abgewandte Seite der Polymer-Elektrolyt-Membran, wobei eine Betrachtung ausgehend von der ersten Elektrode (vorne), vorzugsweise der Kathode, in Richtung der zweiten Elektrode (hinten), vorzugsweise der Anode, erfolgt.

Für weitere Informationen über erfindungsgemäß geeignete Polymer-Elektrolyt-Membranen und Elektroden wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patentanmeldungen WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 und DE 197 57 492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

Die erfindungsgemäße Brennstoff-Einzelzelle umfasst weiterhin mindestens zwei Separatorplatten. Dabei sollen die Separatorplatten ggf. im Zusammenspiel mit weiteren Dichtungsmaterialien die Gasräume der Kathode und der Anode nach außen und zwischen den Gasräumen der Kathode und der Anode abdichten. Zu

diesem Zweck werden die Separatorplatten vorzugsweise abdichtend an die Membran-Elektroden-Einheit angelegt. Die abdichtende Wirkung kann dabei durch Verpressen des Verbundes aus Separatorplatten und Membran-Elektroden-Einheit weiter gesteigert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weisen die Separatorplatten jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase auf, die günstigerweise auf den den Elektroden zugewandten Seiten angeordnet sind. Die Gaskanäle sollen die Verteilung der Reaktandenfluiden ermöglichen. Vorzugsweise weist die erste Separatorplatte auf der der ersten Elektrode zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Reduktionsmittel, vorzugsweise für Wasserstoff oder ein Reformat, insbesondere für Wasserstoff, und die zweite Separatorplatte auf der der zweiten Elektrode zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Oxidationsmittel, insbesondere für Sauerstoff, auf.

Die konkrete Form der jeweiligen Gaskanäle kann prinzipiell frei gewählt werden. Dennoch hat es sich erfindungsgemäß ganz besonders bewährt, dass die Gaskanäle in der Form von Aussparungen in der Separatorplatte ausgebildet sind. Das Verhältnis der Breite der Aussparungen zu der Tiefe der Aussparungen ist dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt im Bereich von 1:5 bis 5:1, insbesondere im Bereich von 1:3 bis 3:1.

Die Gaskanäle weisen vorzugsweise mindestens einen Eingang zum Zuführen des jeweiligen Reaktionsfluids auf.

Weiterhin weist mindestens ein Gaskanal, vorzugsweise alle Gaskanäle mindestens einen Ausgang zum Abführen von überschüssigem Reaktionsfluid und/oder einem oder mehreren Reaktionsprodukten auf.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Separatorplatte auf einer Seite oder auf beiden Seiten genau einen Gaskanal auf, der einen Eingang zum Zuführen des jeweiligen Reaktionsfluids und einen Ausgang zum Abführen von überschüssigem Reaktionsfluid und/oder einem oder mehreren Reaktionsprodukten umfaßt. Der Kanal verläuft dabei günstigerweise vom Eingang zur Mitte der Separatorplatte und dann zum Ausgang und weist vorzugsweise eine Spiralform auf. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung hat sich insbesondere ein Kanallayout ganz besonders bewährt, bei welchen man das jeweilige Reaktionsfluid vom Eingang aus entlang einer ersten Spirale mit einer ersten Drehrichtung (rechts oder links) in die Mitte der Separatorplatte leitet, dann das Reaktionsfluid über einen Verbindungskanal in eine zweite Spirale, die parallel zur ersten Spirale verläuft, leitet, und das Reaktionsfluid entlang der zweiten Spirale zum Ausgang leitet.

Zur Gewährleistung einer möglichst hohen Leistung der Brennstoff-Einzelzelle ist das Verhältnis der Oberfläche der Gaskanäle zu der Gesamtoberfläche der Separatorplatte möglichst groß und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 1:1, besonders bevorzugt im Bereich von 3:4 bis 99:100, insbesondere im Bereich von 4:5 bis 95:100. Hierbei werden zweckmäßigerweise die der jeweiligen Elektrode zugewandten Oberflächen der Separatorplatte und des mindestens eines Gaskanals zugrunde gelegt.

Weiterhin ist die Form der Gaskanäle vorzugsweise derart, dass die Strecke, die das jeweilige Reaktionsfluid vom Eingang in die Separatorplatte bis zum Ende des Gaskanals in der Separatorplatte durchläuft, möglichst groß ist. Vorzugsweise ist die Länge dieser Strecke größer oder gleich dem Umfang der Separatorplatte und insbesondere größer oder gleich dem doppelten Umfang der Separatorplatte. Der Umfang der Separatorplatte wird hierbei zweckmäßigerweise in der Ebene des mindestens einen Gaskanals ermittelt. Ein schlangenförmiger oder schneckenförmiger Verlauf der Gaskanäle hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz besonders bewährt.

Erfindungsgemäß umfasst mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere alle, Separatorplatten Glaskohlenstoff. Der Anteil des Glaskohlenstoffs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Separatorplatte, beträgt dabei vorzugsweise mindestens 50,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 95,0 Gew.-%. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Variante besteht die Separatorplatte aus Glaskohlenstoff.

Der spezifische Widerstand der Separatorplatten ist vorzugsweise relativ niedrig. Günstigerweise weist mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, insbesondere alle, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten einen spezifischen Widerstand, gemessen zwischen zwei Gasdiffusionsschichten bei einem Kompaktierungsdruck von 1 MPa und einer Temperatur von 25 °C, von höchstens 20 mΩ cm<sup>2</sup>, zweckmäßigerweise von höchstens 15 mΩ cm<sup>2</sup>, auf.

Die Dicke der Separatorplatten kann prinzipiell beliebig gewählt werden. Sie ist vorzugsweise geringer als die von konventionellen Graphit-Separatorplatten und liegt günstigerweise im Bereich von 0,01 mm bis 1,0 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 mm bis 0,5 mm, insbesondere im Bereich von 0,2 mm bis 0,4 mm.

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Zusammenfassung der vorliegenden Erfindung weist mindestens eine Separatorplatte auf der Vorder- und der Rückseite jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase auf. Dabei ist in der

Querschnittsbetrachtung der minimale Abstand von dem mindestens einen Gaskanal auf der Vorderseite der Separatorplatte zu dem mindestens einen Gaskanal auf der Rückseite der Separatorplatte mindestens 0,05 mm, zweckmäßigerweise mindestens 0,1 mm, um eine Vermischung der Reaktionsgase zu vermeiden.

Die Separatorplatten sollen den Kathoden-Gasraum vom Anodengasraum bestmöglich isolieren. Daher weist vorzugsweise mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, insbesondere alle, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten eine Helium-Permeabilität von höchstens  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, bevorzugt von höchstens  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s, insbesondere von höchstens  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, auf.

Die Luft-Permeabilität von mindestens einer, bevorzugt von mindestens zwei, insbesondere von allen, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten beträgt höchstens  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, insbesondere höchstens  $5 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Sie wird mit einer 2,0 mm Standardplatte bei 25°C und 1 bar Druckdifferenz gemäß DIN 51935 ermittelt.

Weiterhin besitzen die Separatorplatten eine vergleichsweise hohe mechanische Stabilität. Günstigerweise weist mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, insbesondere alle, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten eine Biegefestigkeit, gemessen bei 25 °C als 4-Punkt Biegefestigkeit mit einer Probengeometrie von 3 mm x 60 mm, von mindestens 100 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt von mindestens 150 N/mm<sup>2</sup>, insbesondere von mindestens 200 N/mm<sup>2</sup>, auf.

Das Elastizitätsmodul mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten beträgt günstigerweise mindestens 10 kN/mm<sup>2</sup>, bevorzugt mindestens 20 kN/mm<sup>2</sup>, insbesondere mindestens 30 kN/mm<sup>2</sup>.

Die Druckfestigkeit mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten ist günstigerweise mindestens 10 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt mindestens 50 N/mm<sup>2</sup>, insbesondere mindestens 60 kN/mm<sup>2</sup>.

Die Wärmeleitfähigkeit mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten senkrecht zu Plattenebene ist günstigerweise mindestens 10 W/m K, insbesondere mindestens 20 W/m K.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten in Plattenebene ist günstigerweise höchstens  $10/K \cdot 10^{-6}$ , bevorzugt höchstens  $5/K \cdot 10^{-6}$ , insbesondere höchstens  $1/K \cdot 10^{-6}$ .



Der spezifische elektrische Widerstand mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten in Plattenebene ist günstigerweise höchstens  $100 \mu\Omega\text{m}$ , insbesondere höchstens  $50 \mu\Omega\text{m}$ .

Der spezifische elektrische Widerstand mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten senkrecht zur Plattenebene, gemessen mit  $7,0 \text{ N/mm}^2$ , ist günstigerweise höchstens  $1000 \mu\Omega\text{m}$ , bevorzugt höchstens  $600 \mu\Omega\text{m}$ , insbesondere höchstens  $300 \mu\Omega\text{m}$ .

Der elektrische Widerstand mindestens einer, bevorzugt mindestens zweier, insbesondere aller, Glaskohlenstoff umfassenden Separatorplatten senkrecht zur Plattenebene, gemessen als Durchgangswiderstand einer  $2,0 \text{ mm}$  Standardplatte mit  $1,0 \text{ N/mm}^2$  Flächenpressung zwischen zwei Gasdiffusionsschichtlagen (typischer Flächendruck in einem Brennstoffzellenstack), ist günstigerweise höchstens  $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , bevorzugt höchstens  $15 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , insbesondere höchstens  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ .

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit ist dem Fachmann offensichtlich. Im Allgemeinen werden die verschiedenen Bestandteile der Membran-Elektroden-Einheit übereinandergelegt und durch Druck und Temperatur miteinander verbunden, wobei üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von  $10$  bis  $300^\circ\text{C}$ , insbesondere  $20^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ$  und mit einem Druck im Bereich von  $1$  bis  $1000 \text{ bar}$ , insbesondere von  $3$  bis  $300 \text{ bar}$ , laminiert wird.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Herstellung der Brennstoff-Einzelzelle das Zusammensetzen von mindestens zwei elektrochemisch aktiven Elektroden, mindestens einer Polymer-Elektrolyt-Membran und mindestens zwei Separatorplatten in der gewünschten Reihenfolge, wobei man mindestens eine Separatorplatte dadurch erhält, dass man

- i) mindestens einen Grünling für die mindestens eine Separatorplatte aus einem Ausgangspolymer formt,
- ii) den Grünling aus Schritt i) mit mindestens einem Gaskanal für Reaktionsgase versieht
- iii) den bearbeiteten Grünling aus Schritt ii) bei Temperaturen kleiner  $2000^\circ\text{C}$ , insbesondere bei Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  bis  $2000^\circ\text{C}$ , pyrolysiert.

Als Ausgangspolymer kann prinzipiell jedes bekannte Polymer oder auch ein Blend aus zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden. Vorzugsweise wird ein organisches Polymer eingesetzt, welches zweckmäßigerweise C, H und/oder O und/oder N (und/oder S und oder P) umfasst. Der C-Anteil des Polymers, bezogen auf sein Gesamtgewicht, liegt vorzugsweise im Bereich von  $60,0 \text{ Gew.}\%$  bis  $95,0 \text{ Gew.}\%$ , insbesondere im Bereich von  $70,0 \text{ Gew.}\%$  bis  $90,0 \text{ Gew.}\%$ . Der H-Anteil

des Polymers, bezogen auf sein Gesamtgewicht, liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-%. Der O-Anteil des Polymers, bezogen auf sein Gesamtgewicht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-%. Der N-Anteil des Polymers, bezogen auf sein Gesamtgewicht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-%. Der P oder S-Anteil des Polymers, bezogen auf sein Gesamtgewicht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-%.

Am besten geeignet sind hochvernetzbar, aromatische Polymere, insbesondere Polyphenylene, Polyimide, Polyazole, Polybenzimidazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polypyrazole, Polytetraazopyrene, Polytriazole, Polybenzthiazole, Polyphosphazene aromatische Epoxide, Phenolharze und Furanharze, wobei die besten Ergebnisse mit Polyazolen, insbesondere mit Polybenzimidazolen, erzielt werden. In diesem Zusammenhang ganz besonders geeignete Polyazole und Polybenzimidazole werden vorstehend als mögliches Membranmaterial beschrieben.

Die Formgebung kann auf an sich bekannte Art und Weise erfolgen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Formgebungsverfahren umfassen Spritzgießen, Schleudergießen, Gießen, Spritzpressen und Heizpressen. Die Formgebung kann auch nach Herstellung eines Polymer-Filmes durch Ausstanzen oder Schneiden mit Messer oder Laser erfolgen. Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der Brennstoff-Einzelzelle, indem man in Schritt i) einen Grünling aus mindestens einem vernetzbaren aromatischen Polymer formt und dieses vernetzt.

Die Vernetzung kann dabei auf an sich bekannte Weise erfolgen, wobei sich vorliegend

- eine chemische Vernetzung mit einem Vernetzer, vorzugsweise mit einem Vinylvernetzer, insbesondere mit Divinylbenzol und/oder Divinylsulfon, mit einem Epoxid-Vernetzer, insbesondere mit Bisphenol-A-diglycidylether, und/oder mit einem Diisocyanat, ganz besonders H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und anschließende Wärmebehandlung
- eine UV-Licht- oder IR-Licht-induzierte Vernetzung,
- eine Vernetzung durch  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Bestrahlung sowie
- eine Vernetzung durch Plasmabehandlung

besonders bewährt hat. Gemäß einer besonders bevorzugten Variante erfolgt die Vernetzung chemisch, wobei gleichzeitig mit UV-Licht oder IR-Licht bestrahlt wird.

Nach der Formung wird der Grünling mit mindestens einem Gaskanal versehen. Dies kann auf an sich bekannte Weise geschehen, indem man den Grünling aus Schritt i) günstigerweise aushärten lässt und vorzugsweise durch Fräsen und/oder Laserablation mit mindestens einer Aussparung versieht.

Die Pyrolyse des bearbeiteten Grünlings erfolgt vorzugsweise durch ansteigendes Erwärmen des bearbeiteten Grünlings. Dabei ist sowohl eine kontinuierlich als auch eine stufenweise Erhöhung der Temperatur möglich. Auch ein zwischenzeitliches Abkühlen des bearbeiteten Grünlings ist prinzipiell denkbar.

Die Erwärmungsgeschwindigkeit und das Erwärmungsprofil werden günstigerweise auf den jeweiligen Harztyp zugeschnitten gewählt.

Günstigerweise führt man die Pyrolyse im Wesentlichen zwischen 200 °C und 600 °C durch. Der Massenverlust des bearbeiteten Grünlings, bezogen auf sein Ausgangsgewicht, beträgt dabei günstigerweise 1,0 % bis 40,0 % und insbesondere 5,0 Gew.-% bis 30,0 Gew.-%.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, dass der Grünling während der Pyrolyse im wesentlichen seine Form beibehält. Der lineare Schrumpf des Grünlings ist kleiner 25 %, wobei die Körper sich bei einer anschließender Hochtemperaturbehandlung wieder um etwa 5 % ausdehnen. Daher ist es durch das erfindungsgemäße Verfahren auf relativ einfache Art und Weise möglich, die Gestalt der resultierenden Separatorplatte, insbesondere das Layout der Gaskanäle, durch entsprechende Bearbeitung des Grünlings festzulegen, eine anschließende Bearbeitung des vergleichsweise spröden Glaskohlenstoffs ist nicht erforderlich.

Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren auch den Schritt, dass man mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gasdiffusionsschichten herstellt, indem man mindestens einen Grünling für die mindestens eine Gasdiffusionsschicht aus einem Ausgangspolymer formt, den Grünling aus Schritt ii) mit mindestens einem Gaskanal für Reaktionsgase versieht und den bearbeiteten Grünling aus Schritt ii) bei Temperaturen kleiner 2000 °C, insbesondere bei Temperaturen >500°C bis 2000°C, pyrolysiert.

Bevorzugte Ausführungsformen dieser Variante der Herstellung der Herstellung der Gasdiffusionsschichten entsprechen den vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen der Herstellung der Separatorplatten, mit der Ausnahme, dass die Gaskanäle in den Gasdiffusionsschichten vorzugsweise senkrecht, d. h. von oben nach unten, durch die Gasdiffusionsschichten und bei den Separatorplatten vorzugsweise auf der Vorder- oder der Rückseite der Separatorplatten, d. h. parallel zu den Hauptflächen der Separatorplatten (vorder- und Rückseite) verlaufen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich ganz besonders bewährt, den/die bearbeiteten Grünling(e) für die Separatorplatte(n) und den/die bearbeiteten Grünling(e) für die Gasdiffusionsschicht(en) vor der Pyrolyse zu einem gemeinsamen Grünling zu verbinden und diesen resultierenden Grünling dann zu pyrolysieren.

Da die Leistung einer Brennstoff-Einzelzelle für viele Anwendungen oftmals zu gering ist, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung mehrere Brennstoff-Einzelzellen zu einer Brennstoffzelle (Brennstoffzellenstack) kombiniert. Die vorliegende Erfindung betrifft daher gemäß einem Aspekt eine Brennstoffzelle, die mindestens zwei Anoden, mindestens zwei Kathoden, mindestens zwei Polymer-Elektrolyt-Membranen und mindestens eine Separatorplatte in folgender Reihenfolge umfasst:

erste Anode/erste Polymer-Elektrolyt-Membran/erste Kathode/Separatorplatte/zweite Anode/zweite Polymer-Elektrolyt-Membran/zweite Kathode, wobei die Brennstoffzelle dadurch gekennzeichnet ist, dass die mindestens eine Separatorplatte auf der der ersten Kathode zugewandten Seite und auf der der zweiten Anode zugewandten Seite jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase aufweist und die mindestens eine Separatorplatte Glaskohlenstoff umfasst.

In diesem Zusammenhang weist die mindestens eine Separatorplatte auf der der ersten Kathoden zugewandten Seite zweckmäßigerweise mindestens einen Gaskanal für ein mindestens Oxidationsmittel und auf der der zweiten Anode zugewandten Seite zweckmäßigerweise mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Reduktionsmittel auf.

Besonders überraschend wurde festgestellt, dass erfindungsgemäße Brennstoff-Einzelzellen aufgrund ihrer Dimensionstabilität bei schwankenden Umgebungstemperaturen und Luftfeuchtigkeit problemlos gelagert oder versendet werden können. Auch nach längerer Lagerung oder nach Versand an Orte mit deutlich unterschiedlichen klimatischen Bedingungen stimmen die Dimensionen der Brennstoff-Einzelzellen problemlos für den Einbau in Brennstoffzellenstacks. Die Brennstoff-Einzelzelle muss für einen externen Einbau dann vor Ort nicht mehr konditioniert werden, was die Herstellung der Brennstoffzelle vereinfacht und Zeit und Kosten spart.

Ein Vorteil bevorzugter Brennstoff-Einzelzellen ist, dass sie den Betrieb der Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120 °C ermöglichen. Dies gilt für gasförmige und flüssige Brennstoffe, wie z.B. Wasserstoff enthaltende Gase, die z.B. in einem vorgeschalteten Reformierungsschritt aus Kohlenwasserstoffen

hergestellt werden. Als Oxidanz kann dabei z.B. Sauerstoff oder Luft verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil bevorzugter Brennstoff-Einzelzellen ist, dass sie beim Betrieb oberhalb 120 °C auch mit reinen Platinkatalysatoren, d.h. ohne einen weiteren Legierungsbestandteil, eine hohe Toleranz gegen Kohlenmonoxid aufweisen. Bei Temperaturen von 160 °C kann z.B. mehr als 1 % CO im Brenngas enthalten sein, ohne dass dies zu einer merklichen Reduktion der Leistung der Brennstoffzelle führt.

Bevorzugte Brennstoff-Einzelzellen können in Brennstoffzellen betrieben werden, ohne dass die Brenngase und die Oxidanzien trotz der möglichen hohen Betriebstemperaturen nicht befeuchtet werden müssen. Die Brennstoffzelle arbeitet dennoch stabil und die Membran verliert ihre Leitfähigkeit nicht. Dies vereinfacht das gesamte Brennstoffzellensystem und bringt zusätzliche Kostenersparnisse, da die Führung des Wasserkreislaufs vereinfacht wird. Weiter wird hierdurch auch das Verhalten bei Temperaturen unterhalb 0 °C des Brennstoffzellensystems verbessert.

Bevorzugte Brennstoff-Einzelzellen erlauben überraschend, dass die Brennstoffzelle problemlos auf Raumtemperatur und darunter abgekühlt werden kann und danach wieder in Betrieb genommen werden kann, ohne an Leistung zu verlieren. Herkömmliche auf Phosphorsäure basierende Brennstoffzellen müssen dagegen auch beim Abschalten des Brennstoffzellensystems manchmal bei einer Temperatur oberhalb von 40 °C gehalten werden, um eine irreversible Schädigung zu vermeiden.

Des Weiteren zeigen die bevorzugten Brennstoff-Einzelzellen der vorliegenden Erfindung eine sehr hohe Langzeitstabilität. Es wurde festgestellt, dass eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle über lange Zeiten, z.B. mehr als 5000 Stunden, bei Temperaturen von mehr als 120 °C mit trockenen Reaktionsgasen kontinuierlich betrieben werden kann, ohne dass eine merkliche Leistungsdegradation feststellbar ist. Die dabei erzielbaren Leistungsdichten sind auch nach einer derartig langen Zeit sehr hoch.

Hierbei zeigen die erfindungsgemäßen Brennstoffzellen auch nach langer Zeit, beispielweise mehr als 5000 Stunden, eine hohe Ruhespannung, die nach dieser Zeit vorzugsweise mindestens 900 mV beträgt. Zur Messung der Ruhespannung wird eine Brennstoffzelle mit einem Wasserstoff-Fluss auf der Anode und einem Luft-Fluss auf der Kathode stromlos betrieben. Die Messung erfolgt, indem die Brennstoffzelle von einem Strom von 0.2 A/cm<sup>2</sup> auf den stromlosen Zustand geschaltet wird und dann dort 5 Minuten die Ruhespannung aufgezeichnet wird. Der Wert nach 5 Minuten ist das entsprechende Ruhepotential. Die gemessenen Werte der Ruhespannung gelten für eine Temperatur von 160°C. Darüber hinaus zeigt die

Brennstoffzelle nach dieser Zeit vorzugsweise einen geringen Gasdurchtritt (gas-cross-over). Zur Messung des Cross-overs wird die Anodenseite der Brennstoffzelle mit Wasserstoff (5 L/h) betrieben, die Kathode mit Stickstoff (5L/h). Die Anode dient als Referenz- und Gegenelektrode. Die Kathode als Arbeitselektrode. Die Kathode wird auf ein Potential von 0.5 V gesetzt und der durch die Membran diffundierende Wasserstoff an der Kathode massentransport-limitiert oxidiert. Der resultierende Strom ist ein Maß für die Wasserstoff- Permeationsrate. Der Strom ist  $<3 \text{ mA/cm}^2$ , bevorzugt  $<2 \text{ mA/cm}^2$ , besonders bevorzugt  $<1 \text{ mA/cm}^2$  in einer  $50 \text{ cm}^2$  Zelle. Die gemessenen Werte der  $\text{H}_2$ -cross-over gelten für eine Temperatur von  $160^\circ\text{C}$ .

Die erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzelzellen weisen ein vergleichsweise geringes Gewicht und ein vergleichsweise geringes Volumen auf und eignen sich insbesondere für gewichts- und/oder volumenkritische Anwendungen.

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzelzellen durch eine verbesserte Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit und eine vergleichsweise niedrige Gasdurchlässigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen, aus. Eine Abnahme der mechanischen Stabilität und der strukturellen Integrität, insbesondere bei hohen Temperaturen, wird erfindungsgemäß bestmöglich vermieden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzelzellen kostengünstig und einfach hergestellt werden.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

## Patentansprüche:

1. Brennstoff-Einzelzelle, umfassend
  - a) mindestens zwei elektrochemisch aktive Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran getrennt werden, und
  - b) mindestens zwei Separatorplatten, die jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase aufweisen,dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Separatorplatte Glaskohlenstoff umfasst.
2. Brennstoff-Einzelzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Separatorplatte, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-% Glaskohlenstoff enthält.
3. Brennstoff-Einzelzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine, Glaskohlenstoff umfassende Separatorplatte einen spezifischen Widerstand, gemessen zwischen zwei Gasdiffusionsschichten und bei einem Kompaktierungsdruck von 1 MPa und einer Temperatur von 25 °C, von höchstens 20 mΩ cm<sup>2</sup> aufweist.
4. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine, Glaskohlenstoff umfassende Separatorplatte eine Dicke im Bereich von 0,01 mm bis 1,0 mm aufweist.
5. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine, Glaskohlenstoff umfassende Separatorplatte eine Helium-Permeabilität von höchstens 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s aufweist.
6. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Separatorplatte auf der der ersten Elektrode zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Reduktionsmittel und die zweite Separatorplatte auf der der zweiten Elektrode zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Oxidationsmittel aufweist.
7. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Elektrolyt-Membran Polyazole umfasst.

8. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Elektrolyt-Membran mit einer Säure dotiert ist.
9. Brennstoff-Einzelzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Elektrolyt-Membran mit Phosphorsäure dotiert ist.
10. Brennstoff-Einzelzelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-% beträgt.
11. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Elektrolyt-Membran durch ein Verfahren erhältlich ist, umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
  - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
12. Brennstoff-Einzelzelle nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierungsgrad zwischen 3 und 50 beträgt.
13. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Elektrolyt-Membran Polymere umfasst, die durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren erhältlich sind.
14. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Elektroden aus einem kompressiblen Material ist.
15. Brennstoff-Einzelzelle nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Elektroden Glaskohlenstoff umfasst.



16. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoff-Einzelzelle, bei welchem man zwei elektrochemisch aktive Elektroden, eine Polymer-Elektrolyt-Membran und zwei Separatorplatten in der gewünschten Reihenfolge zusammensetzt, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Separatorplatte dadurch erhält, dass man
  - i) mindestens einen Grünling für die mindestens eine Separatorplatte aus einem Ausgangspolymer formt,
  - ii) den Grünling aus Schritt i) mit mindestens einem Gaskanal für Reaktionsgase versieht und
  - iii) den bearbeiteten Grünling aus Schritt ii) bei Temperaturen kleiner 2000 °C pyrolysiert.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt i) einen Grünling aus mindestens einem vernetzbaren aromatischen Polymer formt und dieses vernetzt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Polymer mindestens ein Polyphenylen, Polyimid, aromatisches Epoxid, Phenolharz und/oder Furanharz umfasst.
19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pyrolyse bis zu einem Massenverlust von 1,0 % bis 40,0 %, bezogen auf das Ausgangsgewicht des bearbeiteten Grünlings, durchführt.
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Gasdiffusionsschichten herstellt, indem man
  - a) mindestens einen Grünling für die mindestens eine Gasdiffusionsschicht aus einem Ausgangspolymer formt,
  - b) den Grünling aus Schritt a) mit mindestens einem Gaskanal für Reaktionsgase versieht und
  - c) den bearbeiteten Grünling aus Schritt b) bei Temperaturen kleiner 2000°C, insbesondere bei Temperaturen >500°C bis 2000°C, pyrolysiert.
21. Brennstoffzelle, umfassend mindestens zwei Anoden, mindestens zwei Kathoden, mindestens zwei Polymer-Elektrolyt-Membranen und mindestens eine Separatorplatte in folgender Reihenfolge:  
erste Anode/erste Polymer-Elektrolyt-Membran/erste Kathode/Separatorplatte/zweite Anode/zweite Polymer-Elektrolyt-Membran/zweite Kathode,

dadurch gekennzeichnet, dass

- die mindestens eine Separatorplatte auf der der ersten Kathode zugewandten Seite und auf der der zweiten Anode zugewandten Seite jeweils mindestens einen Gaskanal für Reaktionsgase aufweist und
- die mindestens eine Separatorplatte Glaskohlenstoff umfasst.

22. Brennstoffzelle nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Separatorplatte auf der der ersten Kathoden zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für ein mindestens Oxidationsmittel und auf der der zweiten Anode zugewandten Seite mindestens einen Gaskanal für mindestens ein Reduktionsmittel aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/004122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M8/02 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 265 303 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 11 December 2002 (2002-12-11) paragraphs [0006], [0066] Vergleichsbeispiele 2 und 3	1-3, 5, 6, 14, 21, 22
X	US 2002/045086 A1 (TSUJI MAKOTO ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraphs [0004], [0008], [0009] claim 1	1-6, 14, 16-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 250 (E-279), 16 November 1984 (1984-11-16) -& JP 59 127377 A (SHOWA DENKO KK), 23 July 1984 (1984-07-23)	1-6, 14-22
Y	the whole document	7-13
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2006

Date of mailing of the international search report

28/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004122

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/033079 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, OEMER; KIEFER, JOACHIM; CALUNDANN, GOR) 22 April 2004 (2004-04-22) page 6, line 10 - line 38 page 33, line 27 - line 35 claim 1	7-12
Y	WO 2005/024988 A (PEMEAS GMBH; KIEFER, JOACHIM; UENSAL, OEMER) 17 March 2005 (2005-03-17) pages 4,5 claims 1-6	13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1265303	A	11-12-2002	CN 1416604 A WO 0167532 A1 US 2004197633 A1	07-05-2003 13-09-2001 07-10-2004
US 2002045086	A1	18-04-2002	JP 3534685 B2 JP 2002042828 A	07-06-2004 08-02-2002
JP 59127377	A	23-07-1984	NONE	
WO 2004033079	A	22-04-2004	CA 2500514 A1 CN 1726071 A DE 10246459 A1 EP 1554032 A2 JP 2006501991 T US 2006008690 A1	22-04-2004 25-01-2006 15-04-2004 20-07-2005 19-01-2006 12-01-2006
WO 2005024988	A	17-03-2005	DE 10340927 A1 EP 1678778 A2	31-03-2005 12-07-2006

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004122

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. H01M8/02 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 265 303 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 11. Dezember 2002 (2002-12-11) Absätze [0006], [0066] Vergleichsbeispiele 2 und 3	1-3,5,6, 14,21,22
X	US 2002/045086 A1 (TSUJI MAKOTO ET AL) 18. April 2002 (2002-04-18) Absätze [0004], [0008], [0009] Anspruch 1	1-6,14, 16-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 008, Nr. 250 (E-279), 16. November 1984 (1984-11-16) -& JP 59 127377 A (SHOWA DENKO KK), 23. Juli 1984 (1984-07-23)	1-6, 14-22
Y	das ganze Dokument	7-13
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004122

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2004/033079 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, OEMER; KIEFER, JOACHIM; CALUNDANN, GOR) 22. April 2004 (2004-04-22) Seite 6, Zeile 10 - Zeile 38 Seite 33, Zeile 27 - Zeile 35 Anspruch 1	7-12
Y	WO 2005/024988 A (PEMEAS GMBH; KIEFER, JOACHIM; UENSAL, OEMER) 17. März 2005 (2005-03-17) Seiten 4,5 Ansprüche 1-6	13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1265303 A	11-12-2002	CN 1416604 A	07-05-2003
		WO 0167532 A1	13-09-2001
		US 2004197633 A1	07-10-2004
US 2002045086 A1	18-04-2002	JP 3534685 B2	07-06-2004
		JP 2002042828 A	08-02-2002
JP 59127377 A	23-07-1984	KEINE	
WO 2004033079 A	22-04-2004	CA 2500514 A1	22-04-2004
		CN 1726071 A	25-01-2006
		DE 10246459 A1	15-04-2004
		EP 1554032 A2	20-07-2005
		JP 2006501991 T	19-01-2006
		US 2006008690 A1	12-01-2006
WO 2005024988 A	17-03-2005	DE 10340927 A1	31-03-2005
		EP 1678778 A2	12-07-2006